

1 / 1 WPAT - ©Thomson Derwent

**Accession Nbr :**

1993-321710 [41]

**Sec. Acc. CPI :**

C1993-143118

**Sec. Acc. Non-CPI :**

N1993-247862

**Title :**

Antistatic permanent coating prodn. on photographic material with poly:thiophene - by oxidative polymerisation with at least stoichiometric amt. of peroxy acid salt and desalination for high yield avoiding haze by dendrite formation

**Derwent Classes :**

A26 A89 G06 P83

**Patent Assignee :**

(GEVA ) AGFA-GEVAERT AG

**Inventor(s) :**

JONAS F; KRAFFT W; MUYS B

**Nbr of Patents :**

1

**Nbr of Countries :**

1

**Patent Number :**

DE4211459 A1 19931007 DW1993-41 G03C-001/85 6p \*  
AP: 1992DE-4211459 19920406

**Priority Details :**

1992DE-4211459 19920406

**IPC s :**

G03C-001/85 C09K-003/16 G03C-001/89

**Abstract :**

DE4211459 A

Prodn. involves the use of a polythiophene (I) obtd. by oxidative polymerisation of thiophene (II) with a salt (III) of a peroxy-acid, (I) applied as aq.(organic) formulation and dried.

(A) oxidative polymerisation is in the presence of at least 1.0 mole. (III)/mole. (II); and (b) the aq. formulation obtd. is freed from over 60% of the inorganic salt content.

The antistatic coat is pref. covered with a top coat.

USE/ADVANTAGE - (I) is used for permanent antistatic coats. The prodn. is economic and the films have higher conductivity c.f. usual, since almost quantitative oxidn. of (II) is obtd. by increasing the amt. of (III) and desalination prevents problems in filtration and haze by dendrite

formation.

In an example, air was introduced into a soln. of 20 g polystyrene sulphonic acid ( $M_n = 40000$ ), 5.6 g 3,4-ethylene dioxy-thiophene, (1) 2.7, (2) 8.1 g  $K_2S_2O_8$  (10 mmole.) and (1) 25, (2) 50 mg  $Fe_2(SO_4)_3$  in (1) 972, (2) 966 ml water for 24 hr. at room temp.. After filtration, the blue soln. of 3,4-polyethylene dioxy thiophene-polystyrene sulphonate contained (1) 2.1, (2) 3.2% solids. 500 ml soln. (2) were diluted with 250 ml water and salinated by ion exchange, giving a 1.6% soln. contg. only 0.4 g/l K ions and 5 mg/l  $SO_4$  ions, i.e. 74% ions and 99%  $SO_4$  ions were removed. Cellulose triacetate film was coated with solns. prepd. from (A) 14.3, (B) 6.6, (C) 3.3 ml. soln. (1) (not desalinated) or (D, E) 4.7 ml. desalinated soln. (2), (A) 10.7, (B) 18.4, (C) 21.7, (D) 20.3, (E) 5.3 ml water, (A, B, C, D) 10, (E) 35 ml MeOH and 65 ml acetone, which has a viscosity of (A,D) 2.3, (B) 2.2, (C) 2.1, (E) 1.3 mPa.s. The wet thickness was (A, B, C, D) 25, (E) 20ml/m<sup>2</sup>. All samples are given a top coat (cellulose diacetate + dispersed polyethylene).

The surface conductivity at 50% RH was before/after processing was (A)  $6 \times 10^{-6}/6 \times 10^{-7}$ , (B)  $8 \times 10^{-10}/6 \times 10^{-11}$ , (C)  $3 \times 10^{-2}/2 \times 10^{-13}$ , (D)  $4 \times 10^{-6}/3 \times 10^{-7}$ , (E)  $3 \times 10^{-6}/2 \times 10^{-7}$  ohm/sq.; and the amt. of coating removed during processing (A) 15, (B) 10, (C) 2, (D) 5, (E) 0% (Dwg.0/0)

**Manual Codes :**

CPI: A05-J A09-A03 A10-D A12-L02F G06-A03

**Update Basic :**

1993-41



⑲ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 42 11 459 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**G 03 C 1/85**  
G 03 C 1/89  
C 09 K 3/16  
// C 08 G 61/12,75/00

⑳ Aktenzeichen: P 42 11 459.4  
㉑ Anmeldetag: 6. 4. 92  
㉒ Offenlegungstag: 7. 10. 93

DE 42 11 459 A 1

㉗ Anmelder:  
Agfa-Gevaert AG, 51373 Leverkusen, DE

㉘ Erfinder:  
Jonas, Friedrich, Dr., 5100 Aachen, DE; Krafft,  
Werner, Dr., 5090 Leverkusen, DE; Muys, Bavo,  
Mortsel, BE

⑤④ Herstellung einer Antistatikschrift für fotografische Materialien

⑤⑦ Die Herstellung von Antistatikschriften auf fotografischen Materialien, bei der als antistatische Substanz ein Polythiophen verwendet wird, das durch oxidative Polymerisation des Thiophens mit mindestens 1,0 Mol Peroxysäuresalz/Mol Thiophen hergestellt wurde, wobei eine wäßrige oder wäßrig-organische Zubereitung des Polythiophens auf das fotografische Material als Schicht aufgetragen und getrocknet wird, führt dann zu verbesserten Leitfähigkeiten ohne Trübung der Schichten, wenn die nach der oxidativen Polymerisation entstehende wäßrige Zubereitung von  $\geq 80\%$  des anorganischen Salzgehaltes befreit wird.

DE 42 11 459 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Herstellung permanenter Antistatiksichten auf Polythiophenbasis für fotografische Materialien.

Polythiophene und deren Verwendung zur antistatischen Beschichtung von Kunststoff-Formteilen und Filmmaterialien auf Basis Cellulosetriacetat, Polyethylenterephthalat oder Polycarbonat, die als Unterlagen für fotografische Filmmaterialien verwendet werden, sind aus EP-A 340 512 und EP 440 957 bekannt.

In der letztgenannten Anmeldung wird besonders die Herstellung der zur antistatischen Beschichtung fotografischer Filmunterlagen verwendeten Polythiophene beschrieben.

Sie erfolgt in wäßriger Lösung durch oxidative Polymerisation des Thiophens z. B. mit Kaliumperoxodisulfat in Gegenwart eines polymeren Anions wie Polystyrolsulfonsäure, das gleichzeitig als Schutzkolloid für die entstehende kolloidale Lösung fungiert, und gegebenenfalls in Gegenwart von einigen ppm Eisen-III-sulfat als Katalysator.

Diese oxidative Polymerisation wird gemäß EP 440 957 üblicherweise mit einem Unterschuß an Oxidationsmittel (z. B. Kaliumpersulfat) bezogen auf das monomere Thiophen (z. B. Ethylendioxythiophen = EDT) durchgeführt, um aus wäßriger oder wäßrig-organischer Lösung gut antragbare, klare Schichten zu erhalten. Eine Erhöhung der Persulfatmenge führt zu Filtrationsproblemen und leicht trüben Schichten (Dendritenbildung). Weiterhin stören kleine, dunkel erscheinende Tröpfchen. Die Naßhaftung der Deckschicht ist unzureichend.

Da aus ökonomischen Gründen und zur Erzielung höherer Leitfähigkeit, bzw. wesentlich dünnerer und damit weniger gefärbter Schichten — bei gleicher Leitfähigkeit — das eingesetzte monomere EDT möglichst quantitativ oxidiert werden sollte, ist eine Erhöhung der Kaliumpersulfatmenge und zwar maximal auf die theoretisch benötigte Menge (1,13 mol/mol EDT) erforderlich. Aufgabe der Erfindung ist, die Erhöhung der Persulfatmenge so zu gestalten, daß die genannten Nachteile vermieden oder wenigstens verringert werden können.

Es wurde nun gefunden, daß man diese Aufgabe dadurch lösen kann, daß man die mit erhöhter Persulfatmenge hergestellten Reaktionslösungen (auch Stammlösungen genannt) vor ihrem Einsatz als Gieß- bzw. Antragslösung einem Entsalzungsprozeß unterwirft, der den anorganischen Salzgehalt um  $\geq 60\%$ , bevorzugt  $\geq 70\%$ , bezogen auf das eingesetzte Kaliumpersulfat, reduziert.

Für die aus wäßrig-organischer Lösung angetragenen Schichten ergeben sich vor allem hohe ökonomische und qualitative Vorteile dadurch, daß die entsalzten Stammlösungen im Gegensatz zu den nicht entsalzten mit wesentlich geringerer Schichtdicke (Faktor 6) — bei gleicher Leitfähigkeit und Permanenz — aufgetragen werden können und dadurch zusätzlich fast völlig farblos sind (Farbdichte  $< 0,01$ ).

Außerdem zeigen diese Schichten in Verbindung mit einer Deckschicht eine gute Haftung auf der unsubstituierten Triacetat-Unterlage, was bei dickeren Schichten nicht der Fall ist.

Prinzipiell eignen sich zur Entsalzung die bekannten Verfahren wie Dialyse, Elektrodialyse, Ultrafiltration oder Behandlung mit basischen und/oder sauren Ionenaustauschern.

Um eine zu starke Verdünnung der Reaktions- bzw. Stammlösung zu vermeiden und Gelierungseffekten vorzubeugen, zieht man die Ionenaustauschermethode oder Elektrodialyse vor.

Die erfindungsgemäßen Vorteile der Entsalzung zeigen die nachstehenden Beispiele.

## Beispiel 1

## Herstellung der 3,4-Polyethylendioxythiophen-polystyrolsulfonatlösung 1 (PEDT-PSS1)

In die Lösung von 20 g Polystyrolsulfonsäure ( $M_n \approx 40\,000$ ); 5,6 g 3,4-Ethylendioxythiophen; 2,7 g Kaliumperoxodisulfat (= 10 mmol) und 25 mg Eisen-III-sulfat in 972 ml vollentsalztem Wasser wird 24 Stunden bei Raumtemperatur unter Rühren Luft durchgeleitet. Die blaue Lösung wird anschließend durch ein Filtertuch filtriert und hat einen Feststoffgehalt von 2,1 Gew.-%. (Stammlösung 1)

## Herstellung der Polythiophen-styrolsulfonatlösung 2 (PEDT/PSS2)

Eine Lösung von 20 g Polystyrolsulfonsäure ( $M_n \approx 40\,000$ ); 5,6 g 3,4-Ethylendioxythiophen; 8,1 g Kaliumperoxodisulfat (30 mmol) und 50 mg Eisen-III-sulfat (Fe-Gehalt 22 Gew.-%) in 966 ml vollentsalztem Wasser wird bei Raumtemperatur 24 Stunden gerührt. Man erhält eine blaugefärbte wäßrige Lösung des 3,4-Polyethylendioxythiophens mit einem Feststoffgehalt von 3,2 Gew.-%.

500 ml der PEDT/PSS-Lösung 2 werden mit 250 ml Wasser verdünnt. Nach Zugabe von 40 g schwach basischem Ionenaustauscher und 40 g stark saurem Ionenaustauscher wird die Lösung 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird der Ionenaustauscher abfiltriert, und man erhält eine entsaltzte PEDT/PSS-Lösung mit einem Feststoffgehalt von 1,6 Gew.-%. Die Lösung enthält nur noch 0,4 g Kaliumionen/l und 5 mg Sulfationen/l, d. h. die Kaliumionenmenge wird durch den Ionenaustauscher um 74% und die Sulfationenmenge um 99% reduziert (Stammlösung 2).

## Antragslösungen 1 bis 3

In der nachstehenden Reihenfolge versetzt man die unterschiedlichen Mengen der nicht entsalzten Stammlösung 1 nacheinander mit Wasser, Methanol und Aceton in den unten angegebenen Mengen. Die so erhaltenen Lösungen werden durch ein übliches Faltenfilter filtriert und dann aus einer Tauchschale über eine Anspülwalze im Gegenlauf auf eine unsubstituierte Cellulosetriacetatunterlage aufgebracht und bei 60 bis 70°C getrocknet.

	1	2	3	
Stammlösung 1 (ml)	14,3	6,6	3,3	5
Wasser (ml)	10,7	18,4	21,7	
Methanol (ml)	10	10	10	
Aceton (ml)	65	65	65	10
Viskosität (mPa.s)	2,3	2,2	2,1	
Naßauftrag (ml/m <sup>2</sup> )	25	25	25	
Antragslösungen 4 und 5				15

In gleicher Weise und Zugabefolge stellt man aus der Stammlösung 2 die Antragslösungen 4 und 5 her und zwar nach folgenden Rezepten:

	4	5	
Stammlösung 2 (ml)	4,7	4,7	25
Wasser (ml)	20,3	5,3	
Methanol (ml)	10	25	
Aceton (ml)	65	65	30
Viskosität (mPa.s)	2,3	1,3	
Naßauftrag (ml/m <sup>2</sup> )	25	20	

und trägt dieselben unter den gleichen Antragsbedingungen jeweils auf eine Triacetat-Unterlage auf.

Alle 5 Antistatiksichten werden anschließend noch mit einer Deckschicht überschichtet, indem man unter gleichen Antragsbedingungen eine Lösung der folgenden Zusammensetzung aufbringt:

Cellulosediacetat (ml) 10 Gew.-% in Aceton	20	40
Aceton (ml)	630	
Methanol (ml)	330	
Wasser (ml)	17	
Polyethyldispersion (5 Gew.-% in H <sub>2</sub> O)	3	
Naßauftrag (ml/m <sup>2</sup> )	15	45

Wie man aus Tabelle 1 ersieht, benötigt man mit der Antragslösung 1, die eine nicht entsalzte Polythiophenlösung, hergestellt unter Verwendung einer geringen Persulfatmenge enthält, einen wesentlich höheren Feststoffauftrag (4—6,5fach), um die gleiche Oberflächenleitfähigkeit und Permanenz zu erreichen, die man mit Polythiophenlösungen erhält, die mit einer größeren Persulfatmenge hergestellt und die entsalzt wurden. (Antragslösungen 4 und 5). Bei gleichem Feststoffantrag wie bei den Antragslösungen 4 und 5, sinken Oberflächenleitfähigkeit und Permanenz stark ab (Antragslösung 2 und insbesondere Antragslösung 3).

Außerdem erlauben die entsalzten Polythiophenlösungen eine starke Verringerung des Wassergehaltes in der Antragslösung, was die Ablösung der Antistatiksicht im Entwicklungsprozeß (pH 12; 38°C) vermeidet.

Tabelle 1

Antragslösung	1	2	3	4	5
Ionen austauscherbehandlung	nein	nein	nein	ja	ja
Antistatikschiicht:					
Feststoff PSS/PEDT (g/100 ml)	0,3	0,14	0,07	0,07	0,07
H <sub>2</sub> O (ml)	25	25	25	25	10
MeOH (ml)	10	10	10	10	25
Aceton (ml)	65	65	65	65	65
Naßauftrag (ml/m <sup>2</sup> )	25	25	25	25	16
Feststoff (mg/m <sup>2</sup> )	75	35	17,5	17,5	11,2
Deckschichten:					
Celluloseacetat (ml)	20				
10 Gew.-% in Aceton	17				
Wasser (ml)	630				
Aceton (ml)	330				
Methanol (ml)					
Polyethylendisersion	3				
(5 Gew.-% in H <sub>2</sub> O)	15				
Naßauftrag (ml/m <sup>2</sup> )					
OFN (Ω/ bei 50 % RF)	uv	8 · 10 <sup>10</sup>	3 · 10 <sup>12</sup>	4 · 10 <sup>6</sup>	3 · 10 <sup>6</sup>
Schichtablösung %	v	6 · 10 <sup>11</sup>	2 · 10 <sup>13</sup>	3 · 10 <sup>7</sup>	2 · 10 <sup>7</sup>
	v	15	2	5	0

Zeichenerklärung: uv = unverarbeitet  
v = verarbeitet

## Beispiel 2

Bei Verwendung von PET-Unterlagen werden zur Herstellung Dendriten-freier PEDT/PSS-Schichten die folgenden Lösungen eingesetzt:

## Herstellung der Polythiophen-Styrolsulfonatlösung (PEDT-PSS3)

Eine Lösung von 20 g Polystyrolsulfonsäure (Mn = 40 000); 5,6 g 3,4-Ethylendioxythiophen; 5,4 g Kaliumperoxydisulfat und 100 mg Eisen-III-sulfat (9 aq.) werden in vollentsalztem Wasser zu 1 l Lösung gelöst. Diese wird bei Raumtemperatur 24 Stunden gerührt. Man erhält eine blaugefärbte wäßrige Lösung des 3,4-P lyethylen-dioxythiophens mit einem Feststoffgehalt von 3 Gew.-%.

## Herstellung der Polythiophen-Styrolsulfonatlösung (PEDT-PSS 4)

Eine Lösung von 20 g Polystyrolsulfonsäure ( $M_n = 40\,000$ ); 5,6 g 3,4-Ethylendioxythiophen; 8,1 g Kaliumperoxydisulfat und 100 mg Eisen-III-sulfat (9 aq.) werden in vollentsalztem Wasser zu 1 l Lösung gelöst. Diese wird bei Raumtemperatur 24 Stunden gerührt. Man erhält eine blaugefärbte wäßrige Lösung des 3,4-Polyethylen-

## Entsalzung mittels Ionenaustauscher

500 ml der obigen PEDT/PSS-4-Lösung werden mit 250 ml Wasser verdünnt. Nach Zugabe von 40 g schwach basischem Ionenaustauscher und 40 g stark saurem Ionenaustauscher wird die Lösung 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird der Ionenaustauscher abfiltriert und man erhält eine entsalzte PEDT/PSS-Lösung mit einem Feststoffgehalt von 1,4 Gew.-%. Die Lösung enthält nur noch 0,15 g Kaliumionen pro Liter. Das heißt, die Kaliumionen werden durch den Ionenaustauscher um 88% reduziert.

## Antragslösung 6

109 ml der Polythiophen-Stammlösung PEDT/PSS3 werden mit Wasser auf bis 1 l verdünnt. Die erhaltene Lösung wird durch ein Seitz-3500-Filter filtriert.

Auf eine Polyethylen-terephthalat-Unterlage (PET), die mit einer Haftschrift aus einem Terpolymerlatex aus Vinylidenchlorid/Methacrylat/Itaconsäure und kolloidaler Kieselsäure mit einer Oberfläche von  $100\text{ m}^2/\text{g}$  versehen ist, bringt man die Antragslösung mit einem Naßauftrag von  $25,6\text{ ml}/\text{m}^2$  und einer Gießgeschwindigkeit von  $10\text{ m}/\text{min}$  auf und trocknet bei  $120^\circ\text{C}$  zu einer Trockenschichtdicke von  $64\text{ mg}/\text{m}^2$ .

Die Antistatikschrift wird mit einer Deckschrift von  $0,5\text{ g}/\text{m}^2$  Polymethylmethacrylat (PMMA) aus einem Lösungsmittelgemisch von Aceton/Methoxypropanol 80/20 überschichtet. Der Naßauftrag betrug  $19\text{ ml}/\text{m}^2$ , die Gießgeschwindigkeit  $10\text{ m}/\text{min}$  und die Trockentemperatur  $110^\circ\text{C}$ .

## Antragslösung 7

44 ml der Polythiophen-Stammlösung PEDT/PSS4 werden mit Wasser und EtOH (10%) verdünnt. Sodann wird gemäß Tab. 2 die Antragslösung mit Wasser so verdünnt, daß man die in Tab. 2 aufgeführten Trockenfilmdicken erhält.

Auf eine Polyethylen-terephthalat-Unterlage (PET), die mit einer Haftschrift aus einem Terpolymerlatex aus Vinylidenchlorid/Methacrylat/Itaconsäure und kolloidaler Kieselsäure mit einer Oberfläche von  $100\text{ m}^2/\text{g}$  versehen ist, bringt man die verdünnten Antragslösungen gemäß Tab. 2 auf.

Tabelle 2

Antistatik Schicht	2	3	4	5
Naßauftrag ( $\text{ml}/\text{m}^2$ )	20	20	20	20
Gießgeschwindigkeit ( $\text{m}/\text{min}$ )	8	8	8	8
Trockentemperatur ( $^\circ\text{C}$ )	120	120	120	120
Trockenfilmdicke ( $\text{mg}/\text{m}^2$ )	31	20	16	10

Die so erhaltenen Antistatikschriften werden wiederum mit einer Deckschrift von  $0,5\text{ g}/\text{m}^2$  PMMA überschichtet.

Aus der nachstehenden Tab. 3 ist ersichtlich, daß durch die Entsalzung der Stammlösung die Schichten frei von störenden Dendriten werden, und daß auch noch sehr dünne entsalzte Schichten gleich hohe Leitfähigkeit wie die dickere nicht entsalzte Schicht besitzen.

Tabelle 3

Ionenaustauscher Behandlung	NEIN	JA			
		2	3	4	5
Antistatikschi- cht Feststoff ( $\text{mg}/\text{m}^2$ )	1 64	31	20	16	10
Dendriten	SEHR VIEL	-----KEINE-----			
LW (30%RF) $\Omega/\square \cdot 10^6$	uv 5,6	1	3,6	13	150
$\tau$ (30%RF) ms	<0,006	<0,006	<0,006	<0,006	0,09
+ DECKSCHICHT aus 0,5 $\text{g}/\text{m}^2$ PMMA					
$\tau$ (30%RF) ms	uv v <0,006	<0,006	<0,006	<0,006	0,05

$\Omega/\square$  = Oberflächenwiderstand pro Quadrat

$\tau$  = Entladungszeit

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Antistatiksichten auf fotografischen Materialien, bei dem als antistatische Substanz ein Polythiophen verwendet wird, das durch oxidative Polymerisation des Thiophens mit einem Salz einer Peroxisäure hergestellt wurde, wobei eine wäßrige oder wäßrig-organische Zubereitung des Polythiophens auf das fotografische Material als Schicht aufgetragen und getrocknet wird, dadurch gekennzeichnet, daß (a) die oxidative Polymerisation mit mindestens 1,0 Mol Peroxysäuresalz/Mol Thiophen durchgeführt und (b) die nach der oxidativen Polymerisation entstehende wäßrige Zubereitung von > 60% des anorganischen Salzgehaltes befreit wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Antistatikschi-  
cht mit einer Deckschicht überzogen wird.